

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-214807

(43)Date of publication of application : 05.08.1992

(51)Int.Cl.

B22F 9/08
B01J 21/02
B01J 25/00
C07C 29/20
C07C 35/08
C07C209/36
C07C211/51
// C07B 35/02
C07B 37/02
C07B 43/04
C07B 61/00

(21)Application number : 03-011619

(71)Applicant : BAYER AG

HERMANN C STARCK BERLIN
GMBH & CO KG

(22)Date of filing : 09.01.1991

(72)Inventor : BIRKENSTOCK UDO

SCHARSCHMIDT JUERGEN
KUNERT PETER
MEINHARDT HELMUT
HAEUSEL PAUL
MEIER PAUL

(30)Priority

Priority number : 90 4001484 Priority date : 19.01.1990 Priority country : DE

(54) MANUFACTURE OF POWDERED ALUMINUM ALLOY

(57)Abstract:

PURPOSE: To favorably obtain a powdered Al alloy which has a catalytic action or is a precursor of a catalyst by heating and melting the Al alloy at a prescribed temperature, atomizing it using water or gas and cooling it.

CONSTITUTION: A liquid Al alloy is heated at 50-500°C, preferably, at 150-250°C above of its melting point. The molten Al alloy is atomized using water or gas and then, cooled to obtain the powdered Al alloy. Further, it is dried as necessary. The powdered Al alloy can be used for a catalyst for alkylating an aromatic compound. It is also used for manufacturing a

hydrogenating catalyst.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-214807

(43) 公開日 平成4年(1992)8月5日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 2 F 9/08	A	9157-4K		
B 0 1 J 21/02	Z	8017-4G		
25/00	Z	8017-4G		
C 0 7 C 29/20				
35/08		8827-4H		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平3-11619	(71) 出願人	390023607 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト BAYER AKTIENGESELLS CHAFT ドイツ連邦共和国 5090 レーフエルケー ゼン1・バイエルベルク (番地なし)
(22) 出願日	平成3年(1991)1月9日	(72) 発明者	ウド・ビルケンシュトック ドイツ連邦共和国デー4030ラティンゲン 8・シュネツベンスデレ8
(31) 優先権主張番号	P 4 0 0 1 4 8 4 . 3	(72) 発明者	ユルゲン・シヤルシュミット ドイツ連邦共和国デー4150クレーフェルト ートラール・ホルツアプフェルベーク1
(32) 優先日	1990年1月19日	(74) 代理人	弁理士 小田島 平吉
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粉末アルミニウム合金の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 触媒作用を有する、または触媒の前駆体として作用することが可能である粉末アルミニウム合金を製造する。

【構成】 N 1 - A 1 合金等の液体アルミニウム合金をその融点の 50 ないし 500℃上の温度において水および／または気体を用いて噴霧し、冷却して製造する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 液体アルミニウム合金をその融点の 50 ないし 500℃ 上の温度において水および/または気体で噴霧し、冷却することを特徴とする、触媒作用を有する、または触媒の前駆体である粉末アルミニウム合金の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】 本発明は触媒作用を有する、または触媒の前駆体である粉末アルミニウム合金の特に有利な製造方法に関するものである。

【0002】 いわゆるランー金属は水素化用の触媒として特別な意味を獲得している。これらはたとえば、まずアルミニウムと亜族元素、たとえばニッケルとを含有する合金を同時に融解させ、この合金をたとえばボールミル中で微細粉末にし、アルカリを用いてアルミニウムを溶解させて、最初に使用した亜族元素を触媒的に活性な形状で得る方法で製造することができる（たとえば化学者新聞 (Chemiker Zeitung) 1975, 446 - 452 ページを参照）。

【0003】 重要な触媒活性アルミニウム合金は、たとえば、たとえば m-フェニレンジアミンのアルキル化に使用し得るアルミニウム/亜鉛合金である (DE-OS (ドイツ公開明細書) 3,402,983 を参照)。

【0004】 アルミニウム合金の触媒作用およびアルミニウム合金から製造した触媒の触媒作用は、とりわけ個々のアルミニウム合金の定性的および定量的組成により変化するが、その粒子サイズおよび粒子構造によっても変化する。

【0005】 これまでのところ、種々の粒子サイズならびに種々の内部的および外部の粒子構造を有する、定性的および定量的組成の考えられる全ての組み合わせを実現することは可能になっていない。たとえば、50 重量%を超えるアルミニウム含有量を有するアルミニウム合金はもはや容易に磨砕することができない。新規な方法が、従来得られていない粒子構造を有する上に特定した合金系を実現することを可能にするかも知れない。

【0006】 液体アルミニウム合金をその融点の 50 ないし 500℃ 上の温度において水および/または気体を用いて噴霧し、冷却し、ついで、なお付加的に存在する水を完全に除去するか、または1重量%以下の含有量にまで除去することを特徴とする、触媒活性を有する、または触媒の前駆体である粉末アルミニウム合金を製造する方法がここに見いだされた。

【0007】 所望のアルミニウム含有量を有するいかなるアルミニウム合金も本発明記載の方法に使用することができる。この含有量は好ましくは 50 ないし 90 重量%、たとえば 55 ないし 95、または 58 ないし 90 重量%である。60 ないし 90 重量%のアルミニウム含有量を有するアルミニウム合金が特に好ましい。この合金はアルミニウムに加えて1種または2種以上のその他

2

の金属を含有していてもよい。他の金属は有利には亜族元素、たとえばスカンジウム、チタニウム、バナジウム、クロミウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、イットリウム、ジルコニウム、ニオブウム、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、カドミウム、ランタン、セリウム、ハフニウム、タンタル、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金およびランタニドである。アルミニウムに加えてニッケル、コバルト、モリブデン、銅、チタニウム、鉄および/またはタンタルを含有する合金、またはアルミニウムに加えて亜鉛を含有する合金が好ましい。本件アルミニウム合金はまた、いわゆる促進剤を含有していてもよい。たとえば、基本的にアルミニウムとニッケルとよりなる合金は、さらに亜族元素、たとえば鉄、コバルト、マンガン、モリブデンおよび/または銅を促進剤として含有していてもよい。促進剤金属の含有量は、たとえば合金の全量を基準にして 0.01 ないし 50 重量%が可能である。この含有量は、好ましくは 0.05 ないし 10 重量%である。

【0008】 上記のように、本発明記載の方法に使用するアルミニウム合金には定性的に、および定量的に、極めて多様な様式で構成されているものが可能である。これらの個々の成分も実際に合金を形成する、すなわち、全ての成分が熔融状態において相互に混合し得ることを保証することのみが必要である。

【0009】 噴霧の目的には、アルミニウム合金をその融点の 50 ないし 500℃、好ましくは 150 ないし 250℃ 上の温度に加熱する。ついで、たとえば粉末冶金の目的用の金属粉末の製造に標準的なもののような装置中で、たとえば液体アルミニウム合金を中心部に供給し、それに対して同心的に噴霧媒体を供給するスリットオリフィス中で噴霧を実施する。

【0010】 噴霧は水および/または気体を用いて実施する。液体アルミニウム合金を 10 ないし 50 kg/分の量で噴霧装置に供給するならば、たとえば、アルミニウム 1kg あたり、たとえば 10 ないし 500 パールの圧力の水 5 ないし 15 l、または、たとえば、アルミニウム合金 1kg あたり、たとえば 2 ないし 100 パールの圧力の気体 0.5 ないし 10 m³ を使用することが可能である。以下の量の組み合わせが好ましい：液体アルミニウム合金 15 ないし 40 kg/分、アルミニウム合金 1kg あたり 6 ないし 12 l の 20 ないし 400 パールの圧力の水または 1 ないし 8 m³ の 5 ないし 80 パールの気体。

【0011】 ここで、および今後、気体の × m³ は噴霧装置中の実際の圧力で測定した気体の × m³ を意味する。

【0012】 噴霧に適した気体は、たとえば、1ないし 35 重量%の酸素を含有するものである。酸素に加えて、たとえば実質的に、または完全に不活性の気体、た

たとえば窒素および／または希ガスが存在していてもよい。好ましくは、5 ないし 25 重量%の酸素を含有する気体を噴霧に使用し、空気が特に好ましい。酸素非含有気体、たとえば窒素またはアルゴンも使用することができる。

【0013】水を用いる噴霧ではほとんど全部が微細な内部組織構造を有する粗い粒子として得られ、気体を用いる噴霧ではほとんど全部が粗い組織構造を有する球形ないし不規則な粒子として得られる。特定のアルミニウム合金に、およびその特定の触媒工程用の、または特定の触媒工程用の触媒の前駆体としての使用に関して最適結果を与える噴霧の型および使用するアルミニウム合金の量、噴霧媒体および噴霧媒体の組成は、必要ならば特定の個々の場合に日常的な試験系列により決定することができる。

【0014】噴霧に続いて冷却する。これは、たとえば水または気体を用いて実施することができる。水を使用するならば、最も簡単な場合には水で満たした、または水を流通させている十分に高い容器の塔頂から、噴霧したアルミニウム合金を導入することができる。噴霧された合金はここで沈降しながら冷却される。気体、たとえば空気を使用するならば、この気体をたとえば噴霧したアルミニウム合金の降下する粒子に対して向流的に移送することができる。

【0015】水で冷却したのちの噴霧したアルミニウム合金の温度は、たとえば 50℃ 以下が可能である。ここでの温度は好ましくは 10 ないし 30℃ である。空気で冷却したのちの噴霧したアルミニウム合金の温度は、たとえば 100℃ 以下が可能である。ここでの温度は好ましくは 50℃ 以下、特に 30 ないし 48℃ である。

【0016】本発明記載の手法で噴霧し、冷却した上記の型のアルミニウム合金は一般に、その水分含有量が 1 重量%以下、好ましくは 0.1 重量%以下ならば貯蔵に対して安定である。このような低い水分含有量は一般に、乾燥空気をを用いて冷却を実行した場合には自動的に達成されるが、水を用いて冷却を実行するならば、貯蔵において安定な製品を得るためには、噴霧し、冷却したアルミニウム合金をさらに乾燥しなければならない。この場合には、方法は、乾燥気体をたとえばアルミニウム合金 1 kg あたり 1 ないし 10 m³ の量で使用し、必要ならば乾燥する物質を乾燥期間中回転させるようなものである。たとえば直ちに触媒として使用することが、またはこれから直ちに触媒を製造することが望ましいために貯蔵において安定な製品が必要でないならば、もちろん乾燥は省略することができる。

【0017】本発明に従って製造した粉末アルミニウム合金は、これらが特に活性な触媒であるという、または特に活性な触媒、たとえばラネー型のものがこれから製造し得るという事実において顕著である。特に、高いアルミニウム含有量を有する本発明記載の粉末アルミニ

ウム合金を、簡単に製造することができる。したがって、従来は入手し得なかった粒子構造と触媒とが得られる。

【0018】本発明に従って製造した粉末アルミニウム合金が触媒である、たとえばアルミニウム-亜鉛合金である限りでは、これらは芳香族化合物のアルキル化に、たとえばフェノール、アニリンまたはフェニレンジアミンのアルキル化に使用することができる。本発明に従って製造した粉末アルミニウム合金が触媒の前駆体である、たとえばニッケル、コバルト、鉄および／またはマンガン含有するアルミニウム合金である限りでは、たとえばアルカリを用いる処理により、これらから水素化に適した触媒を製造することができる。この種の水素化の例は、不飽和炭化水素のより不飽和度の少ない炭化水素、または飽和炭化水素への転化、ニトリルのアミンへの転化およびニトロ基の、特に芳香族系に結合したニトロ基のアミノ基への転化である。

【0019】

【実施例】

【0020】

【実施例 1】

a) 合金の製造および噴霧 ニッケル 60 kg とアルミニウム 140 kg とを誘導炉中で融解させた。液相線温度に達したのちに、得られる熔融物をさらに 1200℃ に加熱し、ついで、誘導炉から直径 18 mm の底部出口を有する加熱排出ロートに注ぎ出した。このロートから排出された液体金属のジェットを同心的に配置された 30 パールの環状水ジェットで遮断し、噴霧した。噴霧時間は 10 分であり、供給した水の量は 2 m³ であった。噴霧した粉末を噴霧系の下に位置する高さ 2 m の水槽に集め、冷却した。水槽から取り出した噴霧した合金の温度は 23℃ であった。残留水分 (水の 19 重量%) を乾燥、加熱した 4000 m³/時の空気流中で、20 分以内に実質的に除去した。

【0021】この方法で、以下の分析値を有する合金粉末 195 kg が得られた: ニッケル 29.5 重量%、アルミニウム 69.7 重量%、酸素 0.4 重量%および水 0.05 重量%。

【0022】得られた粉末は圧倒的大部分が粗い粒子形を有し、得られた粒子分布は以下のとおりであった:

400 μm 超	5.5 重量%
200 ないし 400 μm	28.1 重量%
100 ないし 200 μm	41.6 重量%
50 ないし 100 μm	18.9 重量%
50 μm 未満	5.9 重量%

得られた粉末は貯蔵に対して安定であり、これを問題なしに取り扱うことが可能であった。

【0023】

b) 触媒の製造 水酸化ナトリウム 782 g をピーカー中で 3129 g の水に溶解させた。この方法で得られた水

5

酸化ナトリウムの温度を 80℃ に調整した。溶液上の空気を窒素で置き換え、全反応時間中、窒素ブランケット下で作業を行った。

【0024】 ついで、a) に従って得た粉末合金 200 g を上記の水酸化ナトリウム溶液に 6 g ずつ添加した。この粉末合金は 20 分の時間をかけて添加し、気泡の発生をあまりに強くさせないために、水酸化ナトリウム溶液の温度を 80 ± 2℃ に維持した。

【0025】 粉末合金 200 g を導入したのち、反応混合物を 80℃ でさらに 30 分間攪拌した。ついで、生成した触媒から母液を傾瀉し、この触媒を、水酸化ナトリウム 78 g を 313g の水に溶解させた溶液で、攪拌しながら 5 分間、後処理した。ついで、洗液を傾瀉により分離し、触媒を pH 8.0 になるまで水で洗浄した。

【0026】 水性スラリーとして生成した触媒 (100 %) 59 g が得られた。

【0027】

c) 触媒の使用フェノール 200 g と b) に従って得た触媒 (100 %) 10 g とを用い、攪拌器と電気的加熱器とを有する 0.7 l のオートクレーブ中、230℃、水素圧 150 パールで水素化した。12 分の反応時間で、反応により生成した水を無視して 97.4 重量%のシクロヘキサノール、2.3 重量%のシクロヘキサンおよび 0.3 重量%の他の副生成物を含有する混合物が得られた。

【0028】

【実施例 2】

a) 合金の製造および噴霧ニッケル 71 kg、鉄 12.4 kg およびアルミニウム 122.8 kg を誘導炉中で融解させた。液相線温度に達したのちに、得られた熔融物をさらに 1300℃ に加熱し、ついで誘導炉から、中心に配置された底部出口を有する加熱セラミックス鋳物ロートに注ぎ出した。この底部出口から排出される直径 15 mm の液体金属ジェットを、同心的に配置された環状ギャップノズルを通して供給した 6.2 パールの圧縮空気をを用いて噴霧した。噴霧時間は 11 分であり、空気の使用量は 1000 m³ (6.2 パールで測定) であった。噴霧した粉末を噴霧系の下の水槽に集めた。水槽から取り出した噴霧した合金の温度は 21℃ であった。

【0029】 吸引濾過器を用いて予備脱水した、水 18 重量%の残留水分含有量を有する粉末を、若干加熱した 4200 m³/時の乾燥空気流中で、24 分以内に乾燥した。ここでの残留水分含有量は、水 0.03 重量%に過ぎなかった。

【0030】 この方法で、以下の分析値を有する合金粉末 199.4 kg が得られた：ニッケル 33.9 重量%、鉄 5.7 2 重量%、アルミニウム 59.8 重量%および酸素 0.39 重量%。

【0031】 得られた粉末は圧倒的大部分が球形の粒子形を有し、以下の粒子分布を有していた：

6

400 μm 超 12.6 重量%

200 ないし 400 μm 37.3 重量%

100 ないし 200 μm 35.2 重量%

50 ないし 100 μm 11.6 重量%

50 μm 未満 3.3 重量%

b) 触媒の製造 a) に従って得た粉末合金を、実施例 1 b) の記述と同様にして触媒に転化させた。水性スラリーとして製造した 100 %触媒 79 g が得られた。

【0032】

c) 触媒の使用 65 重量%の 2,4- および 35 重量%の 2,6-ジニトロトルエン 80 g とメタノール 240 g とを、攪拌器と電気的加熱器とを有する 0.7 l のオートクレーブに導入し、b) に従って得た触媒 (100 %) 10 g を用い、100℃、水素圧 100 パールで水素化した。14 分の反応時間でジニトロトルエンは実質的に定量的に反応し、対応するジアミン、および、副生成物としての N-アルキル化合物 0.13 重量%が得られた。

【0033】 先行技術のものと比較した場合のこの触媒のより大きな活性が、特に、その製造に必要な時間がより短いことにより示されている。

【0034】

【実施例 3】

a) 合金の製造および噴霧ニッケル 71 kg、鉄 12.4 kg およびアルミニウム 122.8 kg を誘導炉中で融解させた。液相線温度に達したのちに、得られる熔融物をさらに 1300℃ に加熱し、ついで、中央に配置された底部排出口を有する加熱セラミックス鋳物ロートを経て噴霧系に供給した。ロートの底部排出ブロックから排出される液体金属の直径 15 mm のジェットを、同心的に配置された環状ギャップノズルを通して供給される 6.2 パールの圧縮空気で噴霧し、環状ギャップノズルの下の噴霧した粉末にスプレー環から水をスプレーした。噴霧時間は 11 分であり、空気の使用量は 1000 m³ (6.2 パールで測定) であった。噴霧した粉末を噴霧系の下の水槽に集めた。水槽から取り出した噴霧した合金の温度は 21℃ であった。

【0035】 吸引濾過器を用いて予備脱水した、水 18 重量%の残留水分含有量を有する粉末を、4200 m³/時の予備加熱した乾燥空気流中で、24 分以内に乾燥した。乾燥した物質の残留水分含有量は、水 0.03 重量%に過ぎなかった。

【0036】 この方法で、以下の分析値を有する合金粉末 199.4 kg が得られた：ニッケル 33.9 重量%、鉄 5.7 2 重量%、アルミニウム 59.8 重量%および酸素 0.39 重量%。

【0037】 得られた粉末は圧倒的大部分が球形の粒子形を有し、以下の粒子分布を有していた：

400 μm 超 12.6 重量%

200 ないし 400 μm 37.3 重量%

100 ないし 200 μm 35.2 重量%

50 ないし 100 μm 11.6 重量%
50 μm 未満 3.3 重量%

b) 触媒の製造 a) に従って得た粉末合金を、実施例 1 b) の記述と同様にして触媒に転化させた。水性スラリーとして製造した 100 % 触媒 79 g が得られた。

【0038】

c) 触媒の使用実施例 2 c) と同様の方法で、b) に従って得られた触媒を用いてジニトロトルエン混合物を水素化した。結果は実施例 2 c) のものと同等であった。

【0039】

【実施例 4】

a) 合金の製造および噴霧ニッケル 2.31 kg、タンタル 2.31 kg およびアルミニウム 18.5 kg を誘導炉中で融解させた。この混合物を 1000 ミリパールのアルゴン下で液相線点に、続いて 1200℃ に加熱し、ついでこれを、対称的に開口した直径 7 mm の排出口を底部に有する、予備加熱した鋳物ロートに注ぎ入れた。排出される液体金属のジェットを、同心的に配置された環状ギャップノズルを用いてアルゴンで噴霧した。気体圧力は 6.8 パール、噴霧時間は 90 秒であり、33.9 m^3 (6.8 パールで測定) のアルゴンを使用した。

【0040】噴霧した合金を、4.5 m の自由落下高の間にアルゴン流中で冷却した。得られた粉末の温度は 35℃ であった。

【0041】この方法で、以下の分析値を有する合金粉末 19.4 kg が得られた：ニッケル 10.1 重量%、タンタル 8.3 重量%、酸素 0.03 % およびアルミニウム 81.5 重量%。この合金粉末中には、いかなる残留水分含有量をも検出することは不可能であった。

【0042】得られた粉末はほとんど排他的に球形の粒子形を有し、粒子分布は以下のとおりであった：

150 μm 超 21.4 重量%
106 ないし 150 μm 13.8 重量%
52 ないし 106 μm 23.2 重量%
53 μm 未満 41.6 重量%

b) 触媒の製造 a) に従って得た合金粉末を、実施例 1 b) の記述と同様にして触媒に転化させた。水性スラリーとして製造した 100 % 触媒 40 g が得られた。

【0043】

c) 触媒の使用 80 ml の液体容量を有し、気化攪拌器、水素導入配管、その下端が上記の気化攪拌器の直近で終わる芳香族ジニトロ化合物用の導入管、および過剰の水素用の排出バルブを備えたオートクレーブを使用した。芳香族ジアミンと水とよりなる反応混合物が、触媒を捕捉するフリットを通じて、オートクレーブから排出された。この装置は、芳香族ジニトロ化合物を触媒が完全に消耗されるまで連続的に水素化することを可能にした。オートクレーブの温度は外部加熱器と冷却回路および反応器内部の冷却コイルとにより調整した。

【0044】

b) に従って得た触媒 1.6 g を懸濁させた (i) 80 重量%の 2,4- と 20 重量%の 2,6-ジアミノトルエンとの混合物と (ii) 水との、(i) : (ii) = 63 : 37 の重量比の混合物 80 ml をオートクレーブに導入した。ついで、オートクレーブの内容物を 15 パールの水素圧力下で 190 ないし 200℃ に加熱した。この温度で分配ポンプを用いて毎時 64 l の水素を、また 80 重量%の 2,4- と 20 重量%の 2,6-ジニトロトルエンとの混合物 10 毎時 53 g をオートクレーブに供給した。この工程の間に反応器内の温度は 215℃ に上昇した。この温度、20 パールの圧力で、触媒が消耗されるまで (50 時間) 水素化を実施し、得られた工程生成物 (ジアミンと水との混合物) を連続的に取り出した。ジアミノトルエンの収量は、使用したジニトロトルエンを基準とする理論量の 98.7 % と当量であった。加えて、1.1 重量%のタール様の副生成物と 0.2 重量%のいわゆる低沸点分とが製造された。

【0045】先行技術のものと比較して、この手法で使用する触媒は、より高い作業温度において同等に良好な選択性を示した。より高い作業温度はより高い温度レベルにおける反応熱の除去を可能にし、したがって、より経済的である。

【0046】加えて、たとえば a) に従って誘導炉中で融解させ、冷却したのちの比較的大きな塊の合金をスクリーンボールミル中で、通常の方法で磨砕することは不可能であった。

【0047】

【実施例 5】

a) 合金の製造および噴霧亜鉛 16.1 kg とアルミニウム 140.2 kg とを誘導炉中で融解させた。液相線温度に達したのちに熔融物をさらに 810℃ に加熱し、ついで、直径 12 mm の底部排出口を有する加熱排出口ロートに注入した。底部排出口から排出される金属の熔融ジェットを、同心的に配置された環状ギャップノズル中で水を用いて噴霧した。この水は 52 パールの圧力で供給し、供給した水の量は 1800 l、噴霧時間は 5 分であった。噴霧した粉末を噴霧系の下に位置する水槽に集め、この工程の間に 24℃ に冷却した。

【0048】水槽から取り出した物質は、水 18 重量%の残留水分含有量を有していたが、3200 m^3 /時の乾燥空気流中で 15 分以内に乾燥した。

【0049】この方法で、以下の分析値を有する合金粉末 153.5 kg が得られた：亜鉛 9.7 重量%、酸素 0.24 重量%、水 0.08 重量% およびアルミニウム 89.7 重量%。得られた粉末は粗い、ないし球形の粒子形を有し、得られた粒子分布は以下のとおりであった：

400 μm 超 1.2 重量%
200 ないし 400 μm 12.3 重量%
50 100 ないし 200 μm 34.5 重量%

9

50 ないし 100 μm 30.1 重量%50 μm 未満 21.9 重量%

得られた粉末は貯蔵に対して安定であり、これを問題なしにさらに加工することが可能であった。

【0050】

b) 触媒の使用トルイレンジアミン (65 重量%の 2, 4- と 35 重量%の 2, 6-トルイレンジアミンとの混合物) 250g を、a) に従って得られた合金粉末 4.7 g および塩化アルミニウム (無水) 8.3 g とともに、攪拌しながら 180°C に加熱した。130°C において水素の発生が始まり、これは 35 分後に停止した。

【0051】 ついで、この反応混合物を攪拌オートクレーブ中、250 ないし 280°C の温度で、かつ 150 ないし 180 パールの圧力でエチレンと反応させた。エチレンの吸収は 25 分後に停止した。

【0052】 水酸化ナトリウム水溶液で処理したのちに、ガスクロマトグラフィー分析によれば 98 % のジアルキル化トルイレンジアミンを含有するアルキル化生成物が得られた。

【0053】 先行技術のものと比較して、使用した触媒のより高い活性が、使用すべきより低い温度、より短い時間およびより低い圧力から示された。

【0054】

【実施例6】

a) 合金の製造および噴霧アルミニウム 99 kg とニッケル 98 kg とを誘導炉中で融解させた。液相線温度に達したのちに、得られた熔融物をさらに 1530°C に加熱し、中心に配置された底部排出口を有するセラミックスロートを用いて噴霧した。底部の排出ブロックから排出される直径 12 mm の金属の液体ジェットを、同心的に配置された環状ギャップノズルを通して供給した。4.7 パールの圧縮空気を用いて噴霧した。噴霧時間は 8.2 分であり、空気の消費量は 1150 m^3 (4.7 パールで測定して) であった。噴霧した粉末を噴霧系の下の水槽に集め、ここから 22°C の温度で取り出した。吸引濾過器を用いて予備脱水した粉末は水 17 重量%の残留水分含有量を有していたが、この水分は、4000 m^3 /時の予備加熱した乾燥空気流中で、20 分以内に実質的に除去された。

【0055】 この方法で、以下の分析値を有する合金粉末 189.5 kg が得られた：ニッケル 49.6 重量%、アルミニウム 49.3 重量%、酸素 0.65 重量%および水 0.04 重量%。

【0056】 得られた粉末は圧倒的大部分が球形の粒子形を有し、得られた粒子分布は以下のとおりであった：

400 μm 超 16.5 重量%

10

200 ないし 400 μm 38.6 重量%100 ないし 200 μm 33.8 重量%50 ないし 100 μm 9.6 重量%50 μm 未満 1.5 重量%

b) 触媒の製造実施例 6 a) に従って得た粉末から実施例 1 b) に記述したものに相当する手法で、500 g の水酸化ナトリウムと 2000 g の水とを援用して触媒を製造した。水性スラッジとして製造した触媒 (100 %) 10 g が得られた。

【0057】

c) 触媒の使用実施例 6 b) に従って得た触媒を用いて、実施例 1 c) のものと実質的に同一の水素化結果を得た。ここでもまた、先行技術のものと比較した場合の本件触媒のより高い活性が、特に、その製造に必要な時間がより短いことにより示されている。

【0058】 本発明の主なる特徴および態様は以下のとおりである。

【0059】 1. 液体アルミニウム合金をその融点の 50 ないし 500°C 上の温度において水および/または気体で噴霧し、冷却することを特徴とする、触媒作用を有する、または触媒の前駆体である粉末アルミニウム合金の製造方法。

【0060】 2. 上記のアルミニウム合金が 50 ないし 99 重量%のアルミニウムを含有するものであることを特徴とする実施態様項 1 記載の方法。

【0061】 3. 上記のアルミニウム合金が 1 種または 2 種以上の亜族元素を含有するものであることを特徴とする実施態様項 1 および 2 記載の方法。

【0062】 4. 上記の噴霧を合金の融点の 150 ないし 250°C 上の温度で実施することを特徴とする実施態様項 1 ないし 3 記載の方法。

【0063】 5. アルミニウム合金 1 kg あたり 5 ないし 15 l の水および/または 0.5 ないし 10 m^3 の気体 (噴霧装置の圧力で測定した値) を噴霧に使用することを特徴とする実施態様項 1 ないし 4 記載の方法。

【0064】 6. 冷却後の温度が 50°C 以下であることを特徴とする実施態様項 1 ないし 5 記載の方法。

【0065】 7. 冷却後になお付加的に存在する水を完全に、または 1 重量%以下の含有量にまで除去することを特徴とする実施態様項 1 ないし 6 記載の方法。

【0066】 8. 実施態様項 1 ないし 7 に従って製造した粉末アルミニウム合金の、芳香族化合物のアルキル化用の触媒としての使用。

【0067】 9. 実施態様項 1 ないし 7 に従って製造した粉末アルミニウム合金の、水素化触媒製造用の使用。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 209/36		6917-4H		
211/51		6917-4H		
// C 0 7 B 35/02		8217-4H		
37/02		8217-4H		
43/04		8217-4H		
61/00	3 0 0			
(71)出願人 591007228			(72)発明者	ベーター・クネルト
ヘルマン・ツエー・スタルク・ベルリン・				ドイツ連邦共和国デー7887ラウフエンベル
ゲゼルシャフト・ミット・ベシユレンクテ				ク・ハマーマツトシュトラッセ15
ル・ハフツング・ウント・コンパニー・コ			(72)発明者	ヘルムート・マインハルト
マンジツトゲゼルシャフト				ドイツ連邦共和国デー7886ムルクーヘナ
HERMANN C. STARCK BE				ー・ラウパーシュトラッセ21
RLIN GESELLSCHAFT M			(72)発明者	パウル・ヘンゼル
IT BESCHRANKTER HAF				ドイツ連邦共和国デー7888ラインフエルデ
TUNG & COMPAGNIE KO				ン/バーデン・デュレンバツハシュトラ
MMANDIT GESELLSCHAF				セ14
T			(72)発明者	パウル・マイアー
ドイツ連邦共和国デー1000ベルリン19・エ				ドイツ連邦共和国デー4156ピリツヒ4・ア
シエンアレー36				ムレマーフェルト14